



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09027316 A**(43) Date of publication of application: **28.01.97**

(51) Int. Cl.

H01M 4/02**H01M 4/58****H01M 10/40**(21) Application number: **07177457**(22) Date of filing: **13.07.95**(71) Applicant: **FUJI ELELCTROCHEM CO LTD**(72) Inventor:
TANAKA HIDETOSHI
SAGISAKA HIROTO
NAGURA HIDEAKI(54) **LITHIUM SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery in which safety is enhanced in spite of maintaining relatively high capacity.

SOLUTION: In a lithium secondary battery having a negative active material capable of absorbing/releasing lithium, the negative active material has graphite carbon and amorphous carbon, the graphite carbon is graphitized meso-carbon microbeads and the amorphous carbon is pitch coke glassy carbon, and in the negative active material, the graphitized meso-carbon microbeads and the pitch coke glassy carbon are mixed in the weight ratio of 50:50 to 10:90. Or, the graphite carbon is

isotropic graphite, and the amorphous carbon is pitch coke glassy carbon, and in the negative active material, the isotropic graphite and the pitch coke glassy carbon are mixed in the weight ratio of 50:50 to 10:90.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-27316

(43) 公開日 平成9年(1997) 1月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M	D
	4/58			
	10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-177457

(22) 出願日 平成7年(1995) 7月13日

(71) 出願人 000237721

富士電気化学株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 田中 秀敏

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内

(72) 発明者 鷲坂 博人

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内

(72) 発明者 名倉 秀哲

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内

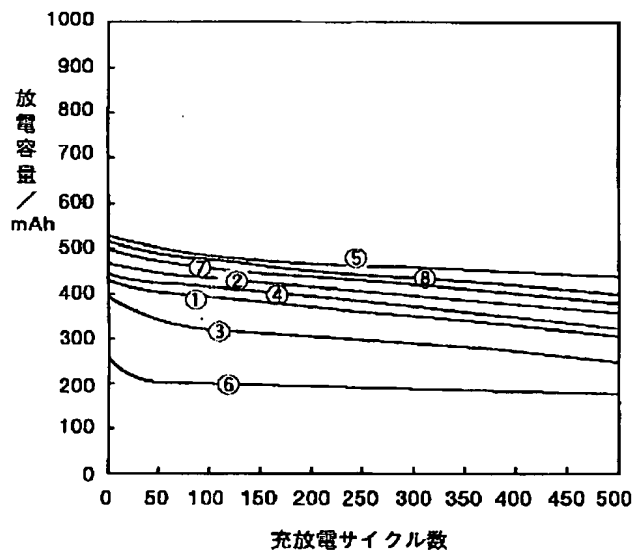
(74) 代理人 弁理士 一色 健輔 (外2名)

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【目的】 比較的高い容量を維持しながらも安全性が向上するリチウム二次電池を提供する。

【構成】 リチウムを吸蔵放出可能な負極活物質を備えたリチウム二次電池において、前記負極活物質は黒鉛系炭素と非結晶系炭素とを有し、前記黒鉛系炭素は黒鉛化メソカーボンマイクロビーズとし、前記非結晶系炭素はピッチコークス系ガラス状炭素とし、前記負極活物質は前記黒鉛化メソカーボンマイクロビーズと前記ピッチコークス系ガラス状炭素とを50:50乃至10:90の重量比率で配分する。また、前記黒鉛系炭素は等方性黒鉛とし、前記非結晶系炭素はピッチコークス系ガラス状炭素とし、前記負極活物質は前記等方性黒鉛と前記ピッチコークス系ガラス状炭素とを50:50乃至10:90の重量比率で配分する。



実施例1→①

実施例2→②

実施例3→③

実施例4→④

比較例1→⑤

比較例2→⑥

比較例3→⑦

比較例4→⑧

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを吸蔵放出可能な負極活物質を備えたリチウム二次電池において、該負極活物質は黒鉛系炭素と非結晶系炭素とを有してなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記黒鉛系炭素は黒鉛化メソカーボンマイクロビーズとし、前記非結晶系炭素はピッチコークス系ガラス状炭素とし、前記負極活物質は該黒鉛化メソカーボンマイクロビーズと該ピッチコークス系ガラス状炭素とを50:50乃至10:90の重量比率で配分してなることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記黒鉛系炭素は等方性黒鉛とし、前記非結晶系炭素はピッチコークス系ガラス状炭素とし、前記負極活物質は該等方性黒鉛と該ピッチコークス系ガラス状炭素とを50:50乃至10:90の重量比率で配分してなることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウムを吸蔵放出可能な負極活物質を備えたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池は、正極活物質として LiCoO_2 などのリチウム-金属複合酸化物を用い、負極活物質として Li イオンを吸蔵放出可能な炭素質材料からなるリチウム担持体を備えたいわゆるロッキングチェアー形であり、放電時においては Li イオンが正極側に移行し、充電時においては Li イオンが負極側に移行するもので、高い電池電圧、高エネルギー密度、および高い容量を得られることから、カメラやノート型コンピュータの電源などとして利用されている。

【0003】 負極活物質として用いられる炭素質材料としての黒鉛系炭素は天然黒鉛、またはある種の有機高分子化合物を黒鉛化した材料などが用いられ、この黒鉛系の炭素質材料は一般的に容量の高いリチウム二次電池を作成することができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 負極活物質として上記のような黒鉛系の炭素質材料を用いたリチウム二次電池にあつては、高い容量が得られる反面、充電中に充電器が故障した場合に電池へ一時的に大電流が流れたり電池が充電終止電圧に達してもなお通電状態が続く場合などで過充電状態となったり、使用後に誤って路上に投棄して車両にひかれるなどして圧壊されて破裂や発火に至る可能性があるという問題があった。

【0005】 本発明者らは、このような事態による過充電や圧壊などによる破裂、発火などに至る可能性をなくするため種々の炭素質材料について実験を繰返すことによつて本発明を完成したのであつて、その目的は、比較的

高い容量を維持しながらも安全性が向上するリチウム二次電池を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するために、本発明は、リチウムを吸蔵放出可能な負極活物質を備えたリチウム二次電池において、前記負極活物質は黒鉛系炭素と非結晶系炭素とを有してなるのである。

【0007】 好ましくは、前記黒鉛系炭素は黒鉛化メソカーボンマイクロビーズとし、前記非結晶系炭素はピッチコークス系ガラス状炭素とし、前記負極活物質は前記黒鉛化メソカーボンマイクロビーズと前記ピッチコークス系ガラス状炭素とを50:50乃至10:90の重量比率で配分してなることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【0008】 また好ましくは、前記黒鉛系炭素は等方性黒鉛とし、前記非結晶系炭素はピッチコークス系ガラス状炭素とし、前記負極活物質は前記等方性黒鉛と前記ピッチコークス系ガラス状炭素とを50:50乃至10:90の重量比率で配分してなるのである。

【0009】

【作用】 結晶性が高い炭素材料は比較的高い電流密度でリチウムを吸蔵できるが、不安定である。また、非結晶性の炭素材料は比較的高い電流密度では、リチウムを吸蔵しにくい、安定である。したがって、負極活物質に黒鉛系炭素と非結晶系炭素とを有したリチウム二次電池は比較的高容量を維持しながらも圧縮や過充電などの悪条件に対して安定であり安全性が向上する。

【0010】 また、前記非結晶系炭素としてピッチコークス系ガラス状炭素を用いた場合に、ガラス状炭素は種々の非結晶系炭素の中でも比較的その充填密度を大きくできるため体積容量が低くなり過ぎることを防止できる。

【0011】

【実施例】 本発明の好適な第1実施例によるスパイラル形リチウム二次電池の構造を図1に示す。このリチウム二次電池の構造は、基本的には従来と同様であり、シート状の正極1と負極2との間にシート状セパレータ3を挟んでスパイラル状に巻回して巻回要素を形成し、その上部に正極1側に接続する正極リード板4を、下部に負極2側に接続する負極リード板5を突出させた状態で有底筒形のケース6内に収装し、負極リード板5を有底筒形ケース6の内底面中心にスポット溶接により接続し、また安全弁付き正極端子部7の底部に正極リード板4を抵抗溶接または超音波溶接し、その後、非水電解液をケース6内に注液し、正極端子部7を封口ガasket 8を介してケース6の開口に嵌め付け、カシメ付けることによつて完成されたものである。

【0012】 正極1としては、正極活物質として LiCoO_2 と、導電材として人造黒鉛と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンとを重量比で90:5:5の比率で混

合し、この混合した粉体に対してN-メチルピロリドン
を80重量%加えて混練機でペースト状に混練した合剤
を、集電体を構成する厚さ20 μ mのアルミニウム箔の
両面に塗着した。その後100℃で乾燥、圧延ローラで
冷間圧延して所定の大きさに切断して帯状のものとし、
電極の無塗布部分に、その帯状の長手方向に直交して、
正極リード板4をスポット溶接した。

【0013】なお、前記正極活物質としては、前記のL
iCoO₂を含めてLixCoO₂、LixNiO₂、
LixMnO₂、LixCoaNil-aO₂、LixC
oV1-aOY、またはLixNiaMn1-aを用いること
が好ましい(0.5 \leq X \leq 1.2、0.2 \leq a \leq 0.
9、2.01 \leq Y \leq 5)。

【0014】負極1としては、本願発明の特徴部分であ
る負極活物質としてピッチコークス系ガラス状炭素およ
び黒鉛化メソカーボンマイクロビーズと、結着剤として
ポリフッ化ビニリデンとを重量比で72:18:10の
比率で混合し、この混合した粉体に対してN-メチルピ
ロリドンを75重量%加えて混練機でペースト状に混練
した合剤を集電体を構成する厚さ10 μ mの銅箔の両面
に塗着した。その後100℃で乾燥、圧延ローラで冷間
圧延して所定の大きさに切断して帯状のものとし、電極
の無塗布部分に、その帯状の長手方向に直交して、負極
リード板5をスポット溶接した。

【0015】前記黒鉛化メソカーボンマイクロビーズは
比較的高い電流密度で、リチウムを吸蔵でき、容量を高
くできる。

【0016】また、前記ピッチコークス系ガラス状炭素
は、比較的高い電流密度では、リチウムを吸蔵しにくい
ため、容量は低い、安定な非結晶炭素に属しており、
002面の面間隔d002が3.7オングストローム以上、
かつエックス線回析による004面のピークが認め
られないものである。

【0017】この前記ピッチコークス系ガラス状炭素
は、非結晶系炭素の中でもその充填密度を大きくでき
るため体積容量が低くなり過ぎることを防止できる。

【0018】したがって、これら黒鉛系炭素と非結晶系
炭素とを有したリチウム二次電池は比較的高容量を維持
しながらも圧縮や過充電などの悪条件に対して安定であ
り安全性が向上する。

【0019】前記結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹
脂、およびゴム弾性を有するポリマーのいずれか、ある
いはこれらの混合物を用いることができ、前記のポリフ
ッ化ビニリデンのほかに、ポリビニルピロリドン、ポリ
テトラフルオロエチレン、ポリビニルピリジン、エチレ
ンプロピレン-ジエン-ターポリマー、スルホン化エ
チレン-プロピレン-ジエン-ターポリマー、スチレン
ブタジエン、ポリブタジエン、フッ素ゴムポリエチレン
オキシド、カルボキシルメチルセルロース、またはヒド
ロキシプロピルセルロースなどを用いることが好まし

い。

【0020】正極1、負極2に用いられる集電体として
は、構成されたリチウム二次電池の電圧によって化学変
化が起こらないものであれば特に限定はされず、前記の
もののほかに、正極集電体としてチタンやステンレス
鋼、負極集電体としてニッケルや銅が材料として好まし
く、形状としては塗布しやすいものであればよく箔、発
泡体、繊維体、パンチドメタル、またはエキスパンドメ
タルが好ましい。

10 【0021】セパレータ3としては、大きなイオン透過
度および所定の機械的強度を持ち、絶縁性のポリエチレ
ンやポリプロピレンのマイクロポーラスフィルムが用い
られ、マイクロポーラスの孔径は0.01乃至10 μ m
が適しており、フィルムの厚さは10乃至50 μ mが好
ましい。

【0022】前記非水電解液としては、溶媒としてエチ
レンカーボネートとジエチルカーボネートとの1:1の
混合溶媒に電解塩としてLiPF₆を加えたものが好ま
しいが、LiBF₄、LiClO₄、LiCF₃SO₃
20 等のリチウム塩も使用できる。これらのほかに、溶媒と
してプロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、
ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブ
チラクトン、蟻酸メチル、酢酸メチル、1,2-ジメ
トキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラ
ヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキ
ソラン、エチルモノグリム、またはトリメトキシメタ
ンなどの非プロトン性溶媒を用いることができる。

【0023】ここで、本実施例によるリチウム二次電池
についての性能を確認するため、放電容量の充放電サイ
クル特性試験および発熱発火試験を以下の実験例1乃至
4および比較例1乃至4として行った。

【0024】これら実験例1乃至4および比較例1乃至
4は、前記負極活物質としてガラス状炭素、黒鉛化メソ
カーボンマイクロビーズとの混合比率をそれぞれ変えた
ものであり、実験例1乃至4にあつては、本発明に係る
ものであり、黒鉛化メソカーボンマイクロビーズとピッ
チコークス系ガラス状炭素とを50:50乃至10:9
0の混合比率で混合したものであり、比較例1乃至4に
あつてはこの混合比率の範囲を超えたものとなってい
る。

【0025】具体的には、ガラス状炭素、黒鉛化メソカ
ーボンマイクロビーズ、およびポリフッ化ビニリデンと
をそれぞれ72:18:10の比率で混合したものを
用いたリチウム二次電池を実験例1とし、同様に、45:
45:10の比率で混合したものを実験例2とし、8
1:9:10の比率で混合したものを実験例3とし、5
4:36:10の比率で混合したものを実験例4とし、
同様に、0:90:10の比率で混合したものを比較例
1、90:0:10の比率で混合したものを比較例2、
50 36:54:10の比率で混合したものを比較例3、2

7:63:10の比率で混合したものを比較例4とした。

【0026】前記充放電サイクル特性試験としては、充電条件が一定の充電電流160mAで充電終止電圧4.20V、および放電条件が一定の放電電流160mAで放電終止電圧2.80Vのもとで、500回の充放電を室温で行った。

【0027】その結果、図2に示すように、本発明に係る実験例1乃至4にあつては500回の充放電を行っても放電容量を約300mAh以上の比較的高容量に維持できる一方、比較例2にあつては、特性曲線の平坦部分で放電容量が200mAh前後になっており、リチウム二次電池として実用性に劣ることを確認した。

10

* 【表1】

	実験例1	実験例2	実験例3	実験例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ガラス状炭素 黒鉛化MCMB	80% 20%	50% 50%	90% 10%	60% 40%	0% 100%	100% 0%	40% 60%	30% 70%
発煙発火数 試験数	0 100	0 100	0 100	0 100	100 100	0 100	10 100	15 100

以上の充放電サイクル特性試験および発煙発火試験により、実用性のあるのは実験例1乃至4のリチウム二次電池であり、黒鉛化メソカーボンマイクロビーズとピッチコークス系ガラス状炭素とを50:50乃至10:90の混合比率で混合したものが好ましいことが確認された。

【0031】次に、本発明の第2実施例を説明すると、このリチウム二次電池の構成は、以下の点を除いて前記第1実施例と同じである。

【0032】第1実施例では負極活物質としてピッチコークス系ガラス状炭素および黒鉛化メソカーボンマイクロビーズを用いたが、本実施例ではこの黒鉛化メソカーボンマイクロビーズに代えて等方性黒鉛を黒鉛系炭素として用いた。

【0033】ここで、等方性黒鉛とは、Baconの異方性因子1.0乃至1.1であり、かつ002面の面間隔d002が3.4オングストローム以下のことをいう。

【0034】この等方性黒鉛およびピッチコークス系ガラス状炭素からなる負極活物質を用いたリチウム二次電池の構造も第1実施例と同じでありその詳しい説明は省略するが、等方性黒鉛は結晶性が高く、比較的高い電流密度でもリチウムを吸蔵しやすいため、リチウム二次電池の容量を高くできる。

【0035】また、前記ピッチコークス系ガラス状炭素は、前述したように、リチウムを比較的吸收しにくい化学的および機械的に比較的安全であるとともに、非結 ※

* 【0028】また、前記発煙発火試験としては、前記各実験例および比較例についてそれぞれ0.5Cで充電したリチウム二次電池を100個ずつ圧縮するものとし、具体的にはプレス機を用いて缶底から上方へ5cmの範囲の下方部を径方向内方へその直径の半分まで圧縮した。

【0029】その結果、表1に示すように、本発明に係る実験例1乃至4にあつては発煙発火したものはなく、発煙発火したのは比較例1および3、4であった。な

お、表1では黒鉛化メソカーボンマイクロビーズを黒鉛化MCMBと記した。

【0030】

※ 晶系炭素の中でもその充填密度を大きくできるため体積容量が低くなり過ぎることを防止できる。

【0036】したがって、これら黒鉛系炭素と非結晶系炭素とを有したリチウム二次電池は比較的高容量を維持しながらも圧縮や過充電などの悪条件に対して安定であり安全性が向上する。

【0037】ここで、本実施例によるリチウム二次電池についての性能を確認するため、放電容量の充放電サイクル特性試験および発煙発火試験を以下の実験例1乃至4および比較例1乃至4として行った。

30 【0038】各試験の条件は第1実施例の場合と同じであり、実験例1乃至4および比較例1乃至4における負極活物質のピッチコークス系ガラス状炭素と等方性黒鉛との混合比率は、第1実施例における黒鉛化メソカーボンマイクロビーズを等方性黒鉛に代えて同じ条件とした。

40 【0039】その結果、図3に示すように、実験例1乃至4にあつては500回の充放電を行っても放電容量を約300mAh以上の比較的高容量に維持できる一方、比較例2にあつては特性曲線の平坦部分で放電容量が200mAh前後になっておりリチウム二次電池として実用性に劣ることを確認した。

【0040】また、表2に示すように、実験例1乃至4にあつては発煙発火したものはなく、発煙発火したのは比較例1および3、4であった。

【0041】

【表2】

	実験例1	実験例2	実験例3	実験例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ガラス状炭素 等方性黒鉛	$\frac{80\%}{20\%}$	$\frac{50\%}{50\%}$	$\frac{90\%}{10\%}$	$\frac{60\%}{40\%}$	$\frac{0\%}{100\%}$	$\frac{100\%}{0\%}$	$\frac{40\%}{60\%}$	$\frac{30\%}{70\%}$
発煙発火数 試験数	$\frac{0}{100}$	$\frac{0}{100}$	$\frac{0}{100}$	$\frac{0}{100}$	$\frac{100}{100}$	$\frac{0}{100}$	$\frac{10}{100}$	$\frac{15}{100}$

以上の充放電サイクル特性試験および発煙発火試験により、実用性のあるのは実験例1乃至4のリチウム二次電池であり、等方性黒鉛とピッチコークス系ガラス状炭素とを50:50乃至10:90の混合比率で混合したものが好ましいことが確認された。

【0042】なお、電池形態としては、前記のスパイラル形のほかに正極および負極を構成するペレットを重ね合わせた偏平形を採用することも可能である。

【0043】

【発明の効果】本発明に係るリチウム二次電池は、その負極活物質に黒鉛系炭素と非結晶系炭素とを有したので、比較的高容量を維持しながらも圧縮や過充電などの悪条件に対して安定であり安全性が向上する。

【0044】また、前記非結晶系炭素としてピッチコークス系ガラス状炭素を用いた場合に、ガラス状炭素は種 *

々の非結晶系炭素の中でも比較的その充填密度を大きくできるため体積容量が低くなり過ぎることを防止できる。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るリチウム二次電池の縦断面図である。

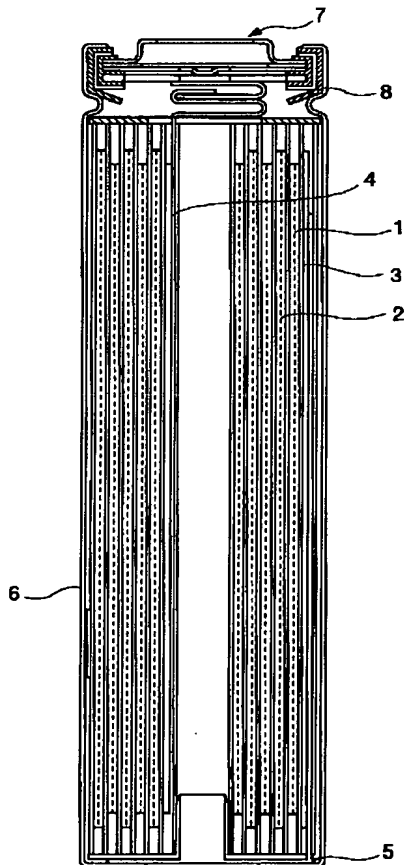
【図2】本発明の第1実施例に係るリチウム二次電池の放電容量の充放電サイクル特性を示す図である。

【図3】本発明の第2実施例に係るリチウム二次電池の放電容量の充放電サイクル特性を示す図である。

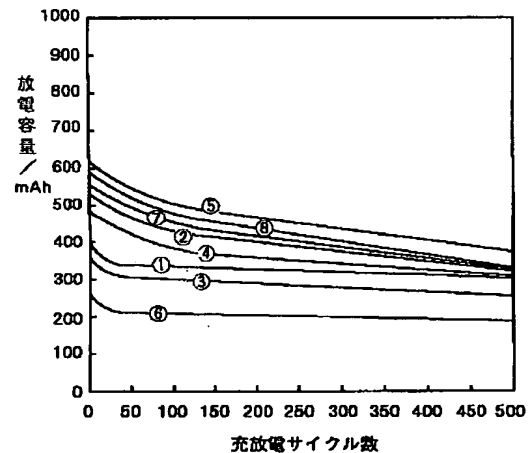
【符号の説明】

- | | |
|----------|-----------|
| 1 正極 | 2 負極 |
| 3 セパレータ | 4 正極リード板 |
| 5 負極リード板 | 6 ケース |
| 7 正極端子部 | 8 封口ガスケット |

【図1】

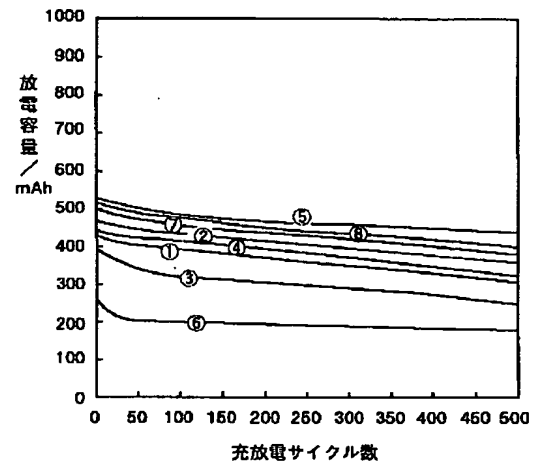


【図2】



- | | |
|--------|--------|
| 実施例1→① | 比較例1→⑤ |
| 実施例2→② | 比較例2→⑥ |
| 実施例3→③ | 比較例3→⑦ |
| 実施例4→④ | 比較例4→⑧ |

【図3】



実施例1→①

実施例2→②

実施例3→③

実施例4→④

比較例1→⑤

比較例2→⑥

比較例3→⑦

比較例4→⑧